

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-201065
(P2002-201065A)

(43) 公開日 平成14年7月16日 (2002.7.16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 4 B 35/46		C 0 4 B 35/46	D 4 G 0 3 1
			C 5 E 0 0 1
H 0 1 G 4/12	3 5 8	H 0 1 G 4/12	3 5 8
	3 6 1		3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-243451(P2001-243451)
(22) 出願日 平成13年8月10日 (2001.8.10)
(31) 優先権主張番号 特願2000-323669(P2000-323669)
(32) 優先日 平成12年10月24日 (2000.10.24)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006231
株式会社村田製作所
京都府長岡京市天神二丁目26番10号
(72) 発明者 中村 友幸
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内
(72) 発明者 酒井 健太郎
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内
(74) 代理人 100085143
弁理士 小柴 雅昭

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 誘電体セラミックおよびその製造方法ならびに積層セラミックコンデンサ

(57) 【要約】

【課題】 還元性雰囲気での焼成によって得られる積層セラミックコンデンサの誘電体セラミック層を構成するのに適した誘電体セラミックであって、薄層化しても、高温高電圧負荷時の寿命が長く、直流電圧印加下での静電容量の経時変化が小さく、信頼性に優れた誘電体セラミックを提供する。

【解決手段】 ABO_3 (Aは、Ba、SrおよびCaのうちの少なくとも1種、Bは、Ti、ZrおよびHfのうちの少なくとも1種) を主成分とし、添加成分として、R (La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、LuおよびYのうちの少なくとも1種) およびM (Ni、Co、Fe、CrおよびMnのうちの少なくとも1種) を含有する誘電体セラミックであって、結晶粒界に位置する複数の分析点のうちの70%以上の分析点において、RおよびMを含む。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ABO_3 (Aは、Ba、SrおよびCaから選ばれた少なくとも1種であり、Bは、Ti、ZrおよびHfから選ばれた少なくとも1種である。)を主成分とし、添加成分として、R (Rは、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、LuおよびYから選ばれた少なくとも1種である。)およびM (Mは、Ni、Co、Fe、CrおよびMnから選ばれた少なくとも1種である。)を含有する、誘電体セラミックであって、前記誘電体セラミックは、前記 ABO_3 を主成分とする結晶粒子と前記結晶粒子間を占める結晶粒界とを備え、前記誘電体セラミックの断面において、前記結晶粒子の複数を無作為にサンプリングし、各結晶粒子の外周をほぼ4等分する任意の4点が位置する結晶粒界を分析したとき、該複数の分析点のうちの70%以上の分析点において、前記Rおよび前記Mを含むことを特徴とする、誘電体セラミック。

【請求項2】 ABO_3 (Aは、Ba、SrおよびCaから選ばれた少なくとも1種であり、Bは、Ti、ZrおよびHfから選ばれた少なくとも1種である。)を主成分とし、添加成分として、R (Rは、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、LuおよびYから選ばれた少なくとも1種である。)、M (Mは、Ni、Co、Fe、CrおよびMnから選ばれた少なくとも1種である。)およびSiを含有する、誘電体セラミックであって、前記誘電体セラミックは、前記 ABO_3 を主成分とする結晶粒子と前記結晶粒子間を占める結晶粒界とを備え、前記誘電体セラミックの断面において、前記結晶粒子の複数を無作為にサンプリングし、各結晶粒子の外周をほぼ4等分する任意の4点が位置する結晶粒界を分析したとき、該複数の分析点のうちの70%以上の分析点において、前記R、前記Mおよび前記Siを含むことを特徴とする、誘電体セラミック。

【請求項3】 前記結晶粒界の分析方法は、エネルギー分散型X線分析(EDX)法によることを特徴とする、請求項1または2に記載の誘電体セラミック。

【請求項4】 ABO_3 (Aは、Ba、SrおよびCaから選ばれた少なくとも1種であり、Bは、Ti、ZrおよびHfから選ばれた少なくとも1種である。)を合成し、粉砕することによって、 ABO_3 粉末を得る工程と、
R (Rは、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、LuおよびYから選ばれた少なくとも1種である。)を含有するR化合物、およびM (Mは、Ni、Co、Fe、CrおよびMnから選ばれた少なくとも1種である。)を含有するM化合物をそれぞれ用意する工程と、
前記R化合物と前記M化合物とを混合し、得られた混合

物を仮焼し、粉砕することによって、添加成分仮焼粉末を得る工程と、

前記 ABO_3 粉末と前記添加成分仮焼粉末とを混合して得られた混合粉末を成形することによって、成形体を得る工程と、

前記成形体を焼成する工程とを備えることを特徴とする、誘電体セラミックの製造方法。

【請求項5】 ABO_3 (Aは、Ba、SrおよびCaから選ばれた少なくとも1種であり、Bは、Ti、ZrおよびHfから選ばれた少なくとも1種である。)を合成し、粉砕することによって、 ABO_3 粉末を得る工程と、

R (Rは、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、LuおよびYから選ばれた少なくとも1種である。)を含有するR化合物、M (Mは、Ni、Co、Fe、CrおよびMnから選ばれた少なくとも1種である。)を含有するM化合物およびSiを含有するSi化合物をそれぞれ用意する工程と、

前記R化合物と前記M化合物と前記Si化合物とを混合し、得られた混合物を仮焼し、粉砕することによって、添加成分仮焼粉末を得る工程と、

前記 ABO_3 粉末と前記添加成分仮焼粉末とを混合して得られた混合粉末を成形することによって、成形体を得る工程と、

前記成形体を焼成する工程とを備えることを特徴とする、誘電体セラミックの製造方法。

【請求項6】 複数の積層された誘電体セラミック層および前記誘電体セラミック層間の特定の界面に沿って形成された内部電極を含む、積層体と、

前記内部電極の特定のものに電気的に接続されるように前記積層体の外表面上に形成される外部電極とを備え、前記誘電体セラミック層は、請求項1または2に記載の誘電体セラミックからなり、前記内部電極は、卑金属を導電成分として含むことを特徴とする、積層セラミックコンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、誘電体セラミックおよびその製造方法、ならびにこの誘電体セラミックを用いて構成される積層セラミックコンデンサに関するもので、積層セラミックコンデンサにおける誘電体セラミック層の薄層化を有利に図り得るようにするための改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 積層セラミックコンデンサは、以下のようにして製造されるのが一般的である。

【0003】 まず、その表面に、所望のパターンをもって内部電極となる導電材料を付与した、誘電体セラミック原料を含むセラミックグリーンシートが用意される。

誘電体セラミックとしては、たとえば、 BaTiO_3 を主成分とするものが用いられる。

【0004】次に、上述した導電材料を付与したセラミックグリーンシートを含む複数のセラミックグリーンシートが積層され、熱圧着され、それによって一体化された生の積層体が作製される。

【0005】次に、この生の積層体は焼成され、それによって、焼結後の積層体を得られる。この積層体の内部には、上述した導電材料をもって構成された内部電極が形成されている。

【0006】次いで、積層体の外表面上に、内部電極の特定のものに電気的に接続されるように、外部電極が形成される。外部電極は、たとえば、導電性金属粉末およびガラスフリットを含む導電性ペーストを積層体の外表面上に付与し、焼き付けることによって形成される。

【0007】このようにして、積層コンデンサが完成される。

【0008】上述した内部電極のための導電材料として、近年、積層セラミックコンデンサの製造コストをできるだけ低くするため、たとえばニッケルまたは銅のような比較的安価な卑金属を用いることが多くなってきている。しかしながら、卑金属をもって内部電極を形成した積層セラミックコンデンサを製造しようとする場合、焼成時における卑金属の酸化を防止するため、中性または還元性雰囲気中での焼成を適用しなければならず、そのため、積層セラミックコンデンサにおいて用いられる誘電体セラミックは、耐還元性を有していなければならない。

【0009】上述のような耐還元性を有する誘電体セラミックとして、たとえば、特開平5-9066号公報、特開平5-9067号公報または特開平5-9068号公報においては、 BaTiO_3 -希土類酸化物- Co_2O_3 系の組成が提案されている。また、特開平6-5460号公報または特開平9-270366号公報では、高い誘電率を有し、誘電率の温度変化が小さく、高温負荷寿命が長い、誘電体セラミックが提案されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】近年のエレクトロニクス技術の発展に伴い、電子部品の小型化が急速に進行し、積層セラミックコンデンサについても、小型化かつ大容量化の傾向が顕著になってきている。

【0011】したがって、内部電極に使用する卑金属が酸化されない焼成雰囲気においても、誘電率が高く、誘電率の温度変化および経時変化が小さく、誘電体セラミック層が薄層化されても、電気絶縁性が高く、それゆえ信頼性に優れた誘電体セラミックを望む要求が強くなってきている。しかしながら、前述したような従来の誘電体セラミックは、必ずしも、この要求を十分に満足し得るものではない。

【0012】たとえば、特開平5-9066号公報、特

開平5-9067号公報または特開平5-9068号公報に記載された誘電体セラミックは、EIA規格におけるX7R特性を満足し、かつ高い電気絶縁性を示すものの、誘電体セラミック層を薄層化したとき、具体的には、 $5\mu\text{m}$ 以下、特に $3\mu\text{m}$ 以下というように薄層化したときの信頼性に関しては、必ずしも、市場の要求を十分満たし得るものではない。

【0013】また、特開平6-5460号公報に記載される誘電体セラミックは、これを得るために用いられる BaTiO_3 粉末の粒径が大きいため、誘電体セラミック層が薄層化されるに従って、信頼性が低下し、また、静電容量の経時変化が大ききという問題がある。

【0014】同様に、特開平9-270366号公報に記載される誘電体セラミックも、薄層化されるに従って、信頼性が低下し、また、直流電圧印加での静電容量の経時変化が大ききという問題がある。

【0015】以上のようなことから、積層セラミックコンデンサの小型化かつ大容量化に対応するために、誘電体セラミック層を薄層化した場合、定格電圧を薄層化する前と同じであると、誘電体セラミック層の1層あたりに印加される電界強度が大きくなるため、室温または高温での絶縁抵抗が低くなってしまふことなどの点で、信頼性が著しく低下してしまう。そのため、従来の誘電体セラミックを用いる場合には、誘電体セラミック層を薄層化するにあたって、定格電圧を下げる必要がある。

【0016】そこで、誘電体セラミック層を薄層化しながらも、定格電圧を下げる必要がなく、また、高い電界強度下での絶縁抵抗が高く、信頼性に優れた、積層セラミックコンデンサの実現が望まれるところである。

【0017】また、積層セラミックコンデンサは、通常、直流電圧を印加した状態で使用されるため、静電容量が経時的に変化することが知られている。しかしながら、積層セラミックコンデンサの小型化かつ大容量化に伴う誘電体セラミック層の薄層化の結果、誘電体セラミック層の1層あたりの直流電界強度が高くなり、静電容量の経時変化がより大きくなるという問題がある。

【0018】そこで、直流電圧が印加された状態での静電容量の経時変化が小さい、積層セラミックコンデンサが望まれるところである。

【0019】したがって、この発明の目的は、誘電率が高く、誘電率の温度変化および直流電圧印加下での経時変化が小さく、誘電損失が小さく、絶縁抵抗と静電容量との積(CR積)が高く、高温高電圧における絶縁抵抗の加速寿命が長い、誘電体セラミックおよびその製造方法、ならびにこの誘電体セラミックを用いて構成される積層セラミックコンデンサを提供しようとするところである。

【0020】

【課題を解決するための手段】この発明に係る誘電体セラミックは、 ABO_3 (Aは、Ba、SrおよびCaか

ら選ばれた少なくとも1種であり、Bは、Ti、ZrおよびHfから選ばれた少なくとも1種である。)を主成分とし、添加成分として、R(Rは、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、LuおよびYから選ばれた少なくとも1種である。)およびM(Mは、Ni、Co、Fe、CrおよびMnから選ばれた少なくとも1種である。)を含有するものであり、この誘電体セラミックは、 ABO_3 を主成分とする結晶粒子とこれら結晶粒子間を占める結晶粒界とを備え、この誘電体セラミックの断面において、結晶粒子の複数を無作為にサンプリングし、各結晶粒子の外周をほぼ4等分する任意の4点が位置する結晶粒界を分析したとき、該複数の分析点のうちの70%以上の分析点において、上述したRおよびMを含むことを特徴としている。

【0021】この発明に係る誘電体セラミックにおいて、添加成分として、さらにSiを含有していてもよい。この場合、誘電体セラミックの断面において、結晶粒子の複数を無作為にサンプリングし、各結晶粒子の外周をほぼ4等分する任意の4点が位置する結晶粒界を分析したとき、該複数の分析点のうちの70%以上の分析点において、R、MおよびSiを含むようにされる。

【0022】上述した結晶粒界の分析方法としては、エネルギー分散型X線分析(EDX)法が好適に用いられる。

【0023】上述した誘電体セラミックは、これに限定されないが、たとえば、以下のような方法によって好適に製造することができる。この発明は、このような誘電体セラミックの製造方法にも向けられる。

【0024】この発明に係る誘電体セラミックの製造方法は、 ABO_3 を合成し、粉碎することによって、 ABO_3 粉末を得る工程と、Rを含有するR化合物、およびMを含有するM化合物をそれぞれ用意する工程と、R化合物とM化合物とを混合し、得られた混合物を仮焼し、粉碎することによって、添加成分仮焼粉末を得る工程と、 ABO_3 と添加成分仮焼粉末とを混合して得られた混合粉末を成形することによって、成形体を得る工程と、成形体を焼成する工程とを備えることを特徴としている。

【0025】前述したように、得ようとする誘電体セラミックが添加成分としてSiを含有している場合には、たとえば SiO_2 のようなSiを含有するSi化合物が用意され、前述した添加成分仮焼粉末を得る工程において、R化合物およびM化合物に加えて、Si化合物が混合される。

【0026】この発明は、また、上述のような誘電体セラミックを用いて構成される積層セラミックコンデンサにも向けられる。

【0027】この発明に係る積層セラミックコンデンサは、複数の積層された誘電体セラミック層および誘電体

セラミック層間の特定の界面に沿って形成された内部電極を含む、積層体と、内部電極の特定のものに電氣的に接続されるように積層体の外表面上に形成される外部電極とを備えるもので、誘電体セラミック層が、上述したような誘電体セラミックからなり、内部電極が、卑金属を導電成分として含むことを特徴としている。

【0028】

【発明の実施の形態】図1は、この発明の一実施形態による積層セラミックコンデンサ1を図解的に示す断面図である。

【0029】積層セラミックコンデンサ1は、積層体2を備えている。積層体2は、積層される複数の誘電体セラミック層3と、複数の誘電体セラミック層3の間の特定の複数の界面に沿ってそれぞれ形成される複数の内部電極4および5とをもって構成される。内部電極4および5は、積層体2の外表面にまで到達するように形成されるが、積層体2の一方の端面6にまで引き出される内部電極4と他方の端面7にまで引き出される内部電極5とが、積層体2の内部において交互に配置されている。

【0030】積層体2の外表面上であって、端面6および7上には、外部電極8および9がそれぞれ形成されている。また、外部電極8および9上には、ニッケル、銅などからなる第1のめっき層10および11がそれぞれ形成され、さらにその上には、半田、錫などからなる第2のめっき層12および13がそれぞれ形成されている。

【0031】このような積層セラミックコンデンサ1において、誘電体セラミック層3は、 ABO_3 (Aは、Ba、SrおよびCaから選ばれた少なくとも1種であり、Bは、Ti、ZrおよびHfから選ばれた少なくとも1種である。)を主成分とし、添加成分として、R(Rは、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、LuおよびYから選ばれた少なくとも1種である。)およびM(Mは、Ni、Co、Fe、CrおよびMnから選ばれた少なくとも1種である。)を含有する、誘電体セラミックから構成される。

【0032】この誘電体セラミックは、 ABO_3 を主成分とする結晶粒子とこれら結晶粒子間を占める結晶粒界とを備えるものであるが、この誘電体セラミックの断面において、結晶粒子の複数を無作為にサンプリングし、各結晶粒子の外周をほぼ4等分する任意の4点が位置する結晶粒界を分析したとき、該複数の分析点のうちの70%以上の分析点において、上述したRおよびMを含むことを特徴としている。すなわち、誘電体セラミックは、結晶粒界の70%以上の領域において、RおよびMが存在していることを特徴としている。

【0033】この誘電体セラミックは、添加成分として、Siをさらに含有していてもよく、この場合には、誘電体セラミックの断面において、結晶粒子の複数を無

作為にサンプリングし、各結晶粒子の外周をほぼ4等分する任意の4点が位置する結晶粒界を分析したとき、該複数の分析点のうちの70%以上の分析点において、R、MおよびSiを含むようにされる。

【0034】上述したように、RおよびM、場合によっては、さらにSiが、結晶粒界における70%以上の分析点で存在しない場合には、高温高電圧における絶縁抵抗の加速寿命が短くなったり、誘電体セラミック層3を薄層化した場合の信頼性が低下したり、直流電圧印加での静電容量の経時変化が大きくなったりすることが、後述する実験例からわかるように、判明している。

【0035】上述した結晶粒界には、R、MおよびSiのほかに、主成分の構成元素であるAもしくはB、または、Mg、V、B、Alなどが存在していても、電気的特性を低下させることはない。

【0036】なお、この明細書において「結晶粒界」とは、 ABO_3 を主成分とする2つの結晶粒子の間に形成される領域を指す場合と、3つ以上の結晶粒子の間に形成される領域（いわゆる3重点）を指す場合とがある。より具体的には、誘電体セラミックの断面において、結晶学的に結晶粒子間に明らかな層が観察された場合、これが結晶粒界となる。また、誘電体セラミックの断面において、結晶学的に結晶粒子間に他の層が観察されず、結晶粒子同士が接合されている場合には、接合点および接合線を中心とした2nmずつの領域が結晶粒界となる。

【0037】内部電極4および5は、たとえば、ニッケル、ニッケル合金、銅または銅合金のような卑金属を導電成分として含んでいる。

【0038】また、外部電極8および9は、導電性金属粉末の焼結層またはガラスフリットを添加した導電性金属粉末の焼結層をもって構成される。

【0039】次に、この積層セラミックコンデンサ1の製造方法について説明する。

【0040】まず、誘電体セラミック層3を構成する誘電体セラミックの原料粉末が用意される。この原料粉末は、以下のようにして作製されることが好ましい。なお、以下の説明は、誘電体セラミックが、添加成分として、Siをも含有する場合について説明する。

【0041】まず、 ABO_3 が合成され、粉碎されることによって、 ABO_3 粉末が作製される。

【0042】他方、Rを含有するR化合物、Mを含有するM化合物およびSiを含有するSi化合物がそれぞれ用意される。

【0043】次いで、R化合物とM化合物とSi化合物とを混合し、得られた混合物を仮焼し、粉碎することによって、添加成分仮焼粉末が作製される。

【0044】そして、 ABO_3 粉末とこの添加成分仮焼粉末とを混合して得られた混合粉末が、誘電体セラミックの原料粉末として用いられる。

【0045】上述のように、 ABO_3 粉末と添加成分仮焼粉末とを別々に作製した後、これらを混合して得られた混合粉末を、原料粉末として用いることにより、この混合粉末を成形して得られた成形体を焼成して誘電体セラミックを作製したとき、その結晶粒界に、RおよびMを比較的均一に存在させることがより容易になる。

【0046】他方、誘電体セラミックの原料粉末として、たとえば、 AO 、 BO_2 、 R_2O_3 、 MO および SiO_2 をすべて混合して、一度に反応させて得られたもの、あるいは、 ABO_3 、 R_2O_3 、 MO および SiO_2 をすべて混合して、一度に反応させて得られたものなどを用いると、焼成して得られた誘電体セラミックにおいて、結晶粒界の組成が不均一になりやすい。

【0047】誘電体セラミックの原料粉末に関して、 ABO_3 粉末の平均粒径は、誘電体セラミック層3の薄層化に対応するには、 $0.05 \sim 0.7 \mu m$ であることが望ましい。このような粒径の ABO_3 粉末を原料として用いた場合、誘電体セラミック層3は、問題なく、 $1 \mu m$ 程度にまで薄層化することができる。

【0048】次に、 ABO_3 粉末と添加成分仮焼粉末とを混合して得られた混合粉末に、有機バインダおよび溶剤を添加し、混合することによって、スラリーが作製され、このスラリーを用いて、誘電体セラミック層3となるセラミックグリーンシートが成形される。

【0049】次いで、特定のセラミックグリーンシート上に、内部電極4または5となるべき導電性ペースト膜がたとえばスクリーン印刷によって形成される。この導電性ペースト膜は、前述したように、ニッケル、ニッケル合金、銅または銅合金を導電成分として含んでいる。なお、内部電極4および5は、スクリーン印刷法のような印刷法のほか、たとえば、蒸着法、めっき法などによって形成されてもよい。

【0050】次いで、上述のように導電性ペースト膜を形成したセラミックグリーンシートを含む複数のセラミックグリーンシートが積層され、熱圧着された後、必要に応じてカットされる。このようにして、複数のセラミックグリーンシート、およびセラミックグリーンシート間の特定の界面に沿ってそれぞれ形成された内部電極4および5となるべき導電性ペースト膜が積層された構造を有する生の積層体を得られる。この生の積層体において、導電性ペースト膜は、その端縁をいずれかの端面に露出させている。

【0051】次いで、生の積層体は、還元性雰囲気中において焼成される。これによって、図1に示すような焼結後の積層体2が得られ、積層体2において、前述のセラミックグリーンシートが誘電体セラミック層3を構成し、導電性ペースト膜が内部電極4または5を構成する。

【0052】次いで、内部電極4および5の露出した各端縁にそれぞれ電氣的に接続されるように、積層体2の

端面 6 および 7 上に、それぞれ、外部電極 8 および 9 が形成される。

【0053】外部電極 8 および 9 の材料としては、内部電極 4 および 5 と同じ材料を用いることができるが、銀、パラジウム、銀-パラジウム合金なども使用可能であり、また、これらの金属粉末に、 $B_2O_3-SiO_2-BaO$ 系ガラス、 Li_2O-SiO_2-BaO 系ガラス、 $B_2O_3-Li_2O-SiO_2-BaO$ 系ガラスなどからなるガラスフリットを添加したものも使用可能である。積層セラミックコンデンサ 1 の用途、使用場所などを考慮に入れて適当な材料が選択される。

【0054】また、外部電極 8 および 9 は、通常、上述のような導電性金属の粉末を含むペーストを、焼成後の積層体 2 の外表面上に塗布し、焼き付けることによって形成されるが、焼成前の生の積層体の外表面上に塗布し、積層体 2 を得るための焼成と同時に焼き付けることによって形成されてもよい。

【0055】その後、外部電極 8 および 9 上に、ニッケル、銅などのめっきを施し、第 1 のめっき層 10 および 11 を形成する。そして、この第 1 のめっき層 10 および 11 上に、半田、錫などのめっきを施し、第 2 のめっき層 12 および 13 を形成する。なお、外部電極 8 および 9 上に、このようなめっき層 10～13 のような導電層を形成することは、積層セラミックコンデンサ 1 の用途によっては省略されることもある。

【0056】以上のようにして、積層セラミックコンデンサ 1 が完成される。

【0057】このようにして得られた積層セラミックコンデンサ 1 において、誘電体セラミック層 3 を構成する誘電体セラミックは、 ABO_3 を主成分とする結晶粒子

と結晶粒子間を占める結晶粒界とを備えるが、この誘電体セラミックの断面において、結晶粒子の複数を無作為にサンプリングし、各結晶粒子の外周をほぼ 4 等分する任意の 4 点が位置する結晶粒界を分析したとき、該複数の分析点のうちの 70% 以上の分析点において、R および M が含まれている。その結果、後述する実験例からわかるように、誘電体セラミック層 3 を構成する誘電体セラミックは、誘電率が高く、誘電率の温度変化および直流電圧印加下での静電容量の経時変化が小さく、誘電損失が小さく、絶縁抵抗が高く、高温高電圧における絶縁抵抗の加速寿命が長く、そのため、誘電体セラミック層 3 を薄層化しても、優れた信頼性を有する積層セラミックコンデンサ 1 とすることができる。

【0058】なお、誘電体セラミックの原料粉末の作製や、その他の積層セラミックコンデンサ 1 の製造工程のいずれかの段階において、Al、Zr、Fe、Hf、Na、N 等が不純物として混入する可能性があるが、これら不純物の混入は、積層セラミックコンデンサ 1 の電気的特性上、問題となることはない。

【0059】また、積層セラミックコンデンサ 1 の製造工程のいずれかの段階において、内部電極 4 および 5 に Fe 等が不純物として混入する可能性もあるが、この不純物の混入についても、電気的特性上、問題となることはない。

【0060】次に、この発明による効果を確認するために実施した実験例について説明する。

【0061】

【実験例】

【0062】

【表 1】

		主成分			添加成分			他の添加成分
		ABO_3	AO	BO	R成分	M成分	Si	
1	実施例	$100BaTiO_3$			$1.0Dy_2O_3$	$1.0NiO$ $0.5MnO_2$	$2.0SiO_2$	
	比較例		$100BaO$	$100TiO_2$	$1.0Dy_2O_3$	$1.0NiO$ $0.5MnO_2$	$2.0SiO_2$	
2	実施例	$100(Ba_{0.97}Sr_{0.03})TiO_3$			$0.5Sm_2O_3$ $0.5Ho_2O_3$	$0.3MnO_2$ $0.2Fe_2O_3$		$0.5B_2O_3$ $1.5SiO_2$ $1.0MgO$
	比較例		$97BaO$ $3SrO$	$100TiO_2$	$0.5Sm_2O_3$ $0.5Ho_2O_3$	$0.3MnO_2$ $0.2Fe_2O_3$		$0.5B_2O_3$ $1.5SiO_2$ $1.0MgO$
3	実施例	$100(Ba_{0.90}Ca_{0.10}X_{0.90}Ti_{0.90}Zr_{0.05}Hf_{0.05})O_3$			$0.8Y_2O_3$ $0.25Tm_2O_3$	$1.5NiO$	$2.0SiO_2$	$1.5MgO$
	比較例		$90BaO$ $10CaO$	$90TiO_2$ $9ZrO_2$ $1HfO_2$	$0.8Y_2O_3$ $0.25Tm_2O_3$	$1.5NiO$	$2.0SiO_2$	$1.5MgO$
4	実施例	$100(Ba_{0.95}Sr_{0.05}X_{0.95}Ti_{0.95}Zr_{0.05})O_3$			$1.2Er_2O_3$	$1.0MnO_2$		$0.05V_2O_5$ $2.5SiO_2$ $0.5MgO$
	比較例	$100(Ba_{0.95}Sr_{0.05}X_{0.95}Ti_{0.95}Zr_{0.05})O_3$			$1.2Er_2O_3$	$0.5MgO$		$0.05V_2O_5$ $2.5SiO_2$ $1.0MnO_2$
		ABO_3	AO	BO	R成分	M成分 アルカリ土類	Si	他の添加成分
5	実施例	$100(Ba_{0.97}Sr_{0.03})TiO_3$			$1.5Yb_2O_3$	$1.0CoO$ $0.5Cr_2O_3$	$1.0SiO_2$	$0.1B_2O_3$ $0.8MgO$
	比較例	$100(Ba_{0.97}Sr_{0.03})TiO_3$			$1.5Yb_2O_3$	$0.8MgO$	$1.0SiO_2$	$0.1B_2O_3$ $1.0CoO$ $0.5Cr_2O_3$

【0063】（実施例 1）実施例 1 は、 ABO_3 として

$BaTiO_3$ 、添加成分として $Dy_2O_3-(NiO,$

MnO_2)- SiO_2 を用いたものである。その組成が表1の「実施例1」の欄に示されている。表1において、各成分の含有量は、 ABO_3 100モルに対してのモル比で表わしている。

【0064】まず、主成分の出発原料として、 TiCl_4 と $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ とを準備し、これらを秤量した後、稀酸を用いて、稀酸チタニルバリウム $\{\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$ として沈殿させ、沈殿物を得た。この沈殿物を、 1000°C 以上の温度で加熱分解させて、 BaTiO_3 を合成し、これを粉砕することによって、 BaTiO_3 粉末を得た。

【0065】他方、添加成分として、 Dy_2O_3 、 NiO 、 MnO_2 および SiO_2 を用意し、これらを、表1に示す組成比となるように、ボールミルを用いて湿式混合し、 1000°C の温度で2時間仮焼し、次いで粉砕することによって、添加成分仮焼粉末を得た。

【0066】次に、上述の BaTiO_3 粉末と添加成分仮焼粉末とを、表1に示す組成比となるように配合することによって、誘電体セラミックの原料粉末となる混合粉末を得た。

【0067】次に、この混合粉末に、ポリビニルブチラール系バインダおよびエタノール等の有機溶剤を加え、ボールミルを用いた湿式混合を実施することによって、セラミックスラリーを作製した。

【0068】次に、セラミックスラリーを、ドクターブレード法によって、焼成後の誘電体セラミック層の厚みが $2\mu\text{m}$ になるような厚みをもってシート状に成形し、矩形のセラミックグリーンシートを得た。

【0069】次に、セラミックグリーンシート上に、ニッケルを主体とする導電性ペーストをスクリーン印刷し、内部電極となるべき導電性ペースト膜を形成した。

【0070】次いで、導電性ペースト膜が引き出されている側が互い違いとなるように、導電性ペースト膜が形成されたセラミックグリーンシートを含む複数のセラミックグリーンシートを積層し、生の積層体を得た。

【0071】次に、生の積層体を、窒素雰囲気中において 350°C の温度に加熱し、バインダを燃焼させた後、酸素分圧 $10^{-9} \sim 10^{-12}\text{MPa}$ の $\text{H}_2 - \text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ガスからなる還元性雰囲気中において、後掲の表2に示す温度にて2時間焼成し、焼結した積層体を得た。

【0072】次いで、積層体の両端面上に、 $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{BaO}$ 系のガラスフリットを含有するとともに銀を導電成分とする導電性ペーストを塗布し、窒素雰囲気中において 600°C の温度で焼き付け、内部電極と電氣的に接続された外部電極を形成した。

【0073】このようにして得られた積層セラミックコンデンサの外形状は、幅 1.6mm 、長さ 3.2mm および厚さ 1.2mm であり、内部電極間に介在する誘電体セラミック層の厚みは、 $2\mu\text{m}$ であった。また、有効誘電体セラミック層の層数は100であり、1層あた

りの対向電極面積は 2.1mm^2 であった。

【0074】(比較例1)表1に示すように、実施例1と同じ組成とするが、 BaCO_3 、 TiO_2 、 Dy_2O_3 、 MnO_2 および SiO_2 を一度に混合し、 1000°C で仮焼し、粉砕することによって得られた原料粉末を用いて、実施例1と同様の操作を経て、積層セラミックコンデンサを作製した。

【0075】(実施例2)表1に示すように、 ABO_3 として $(\text{Ba}_{0.97}\text{Sr}_{0.03})\text{TiO}_3$ 、添加成分として $(\text{Sm}_2\text{O}_3, \text{Ho}_2\text{O}_3) - (\text{MnO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3)$ を用い、他の添加成分として SiO_2 、 B_2O_3 および MgO を用いたこと、ならびに表2に示す焼成温度を採用したことを除いて、実施例1と同様の操作を経て、積層セラミックコンデンサを作製した。なお、 ABO_3 としての $(\text{Ba}_{0.97}\text{Sr}_{0.03})\text{TiO}_3$ は、 BaO 、 SrO および TiO_2 を混合した後、仮焼することによって合成した。

【0076】(比較例2)表1に示すように、実施例2と同じ組成とするが、 BaO 、 SrO 、 TiO_2 、 Sm_2O_3 、 Ho_2O_3 、 MnO_2 および Fe_2O_3 を混合した後、仮焼することによって得られた仮焼粉末と SiO_2 、 B_2O_3 および MgO の各粉末とを混合したものを原料粉末と用いたことを除いて、実施例2と同様の操作を経て、積層セラミックコンデンサを作製した。

【0077】(実施例3)表1に示すように、 ABO_3 として $(\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.09}\text{Hf}_{0.01})\text{O}_3$ 、添加成分として $(\text{Y}_2\text{O}_3, \text{Tm}_2\text{O}_3) - \text{NiO} - \text{SiO}_2$ を用い、他の添加成分として MgO を用いたこと、ならびに表2に示す焼成温度を採用したことを除いて、実施例1と同様の操作を経て、積層セラミックコンデンサを作製した。なお、 ABO_3 としての $(\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.09}\text{Hf}_{0.01})\text{O}_3$ は、 BaO 、 CaO 、 TiO_2 、 ZrO_2 および HfO_2 を混合した後、仮焼することによって合成した。

【0078】(比較例3)表1に示すように、実施例3と同じ組成とするが、 BaO 、 CaO 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 Y_2O_3 、 Tm_2O_3 、 NiO および SiO_2 を混合した後、仮焼することによって得られた仮焼粉末と MgO 粉末とを混合したものを原料粉末として用いたことを除いて、実施例3と同様の操作を経て、積層セラミックコンデンサを作製した。

【0079】(実施例4)表1に示すように、 ABO_3 として $(\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ 、添加成分として $(\text{Er}_2\text{O}_3, \text{MnO}_2)$ を用い、他の添加成分として MgO 、 SiO_2 および V_2O_5 を用いたこと、ならびに表2に示す焼成温度を採用したことを除いて、実施例1と同様の操作を経て、積層セラミックコンデンサを作製した。なお、 ABO_3 としての $(\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ は、 BaO 、 SrO 、 TiO_2 および ZrO_2 を混合した

後、仮焼することによって合成した。

【0080】（比較例4）表1に示すように、実施例4と同様の組成とするが、 ABO_3 として予め合成した $(\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ と Er_2O_3 と MnO_2 とを仮焼し、その後、他の添加成分としての SiO_2 、 V_2O_5 および MnO_2 を添加したものを原料粉末として用いたことを除いて、実施例4と同様の操作を経て、積層セラミックコンデンサを作製した。

【0081】（実施例5）表1に示すように、 ABO_3 として $(\text{Ba}_{0.97}\text{Sr}_{0.03})\text{TiO}_3$ 、添加成分として $\text{Yb}_2\text{O}_3 - (\text{CoO}, \text{Cr}_2\text{O}_3) - \text{SiO}_2$ を用い、他の添加成分として B_2O_3 および MgO を用いたこと、ならびに表2に示す焼成温度を採用したことを除いて、実施例1と同様の操作を経て、積層セラミックコンデンサを作製した。なお、 ABO_3 としての $(\text{Ba}_{0.97}\text{Sr}_{0.03})\text{TiO}_3$ は、 BaO 、 SrO および TiO_2 を混合した後、仮焼することによって合成した。

【0082】（比較例5）表1に示すように、 ABO_3 として予め合成した $(\text{Ba}_{0.97}\text{Sr}_{0.03})\text{TiO}_3$ の粉末と、予め合成した $\text{Yb}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ の仮焼粉末と、 B_2O_3 、 CoO および Cr_2O_3 の各粉末とを混合したものを原料粉末として用いたことを除いて、実施例5と同様の操作を経て、積層セラミックコンデンサを作製した。

【0083】（評価）このようにして得られた実施例1～5および比較例1～5に係る積層セラミックコンデンサの各種特性を評価した。

【0084】まず、各積層セラミックコンデンサの誘電率 ϵ 、誘電損失 $(\tan \delta)$ および絶縁抵抗を測定した。この場合、誘電率 ϵ および $\tan \delta$ は、温度25℃、1kHz、および1Vrmsの条件下で測定した。また、4kV/mmの電界強度の下で絶縁抵抗を測定するため、20Vの直流電圧を2分間印加して、+25℃において絶縁抵抗を測定し、静電容量(C)と絶縁抵抗(R)との積、すなわちCR積を求めた。

【0085】また、温度変化に対する静電容量の変化率を求めた。この温度変化に対する静電容量の変化率については、20℃での静電容量を基準とした-25℃と85℃との間での変化率 $(\Delta C/C_{20})$ と、25℃での静電容量を基準とした-55℃と125℃との間での変化率 $(\Delta C/C_{25})$ とを評価した。

【0086】また、高温負荷寿命試験を実施した。高温負荷寿命試験は、36個の試料について、温度150℃において、電界強度が15kV/mmになるように30Vの電圧を印加して、その絶縁抵抗の経時変化を求めようとしたものである。なお、高温負荷寿命として、各試料の絶縁抵抗値が200kΩ以下になったときの時間を寿命時間として、その平均寿命時間を求めた。

【0087】また、静電容量の経時変化を求めた。静電

容量の経時変化は、温度125℃、1kHz、1Vrms、および直流電圧3.15V印加の条件下で、60時間後の容量変化を測定し、直流電圧印加直後の125℃での静電容量を基準として容量変化率を求めた。

【0088】以上の誘電率 ϵ 、 $\tan \delta$ 、CR積、温度特性 $(\Delta C/C_{20})$ 、温度特性 $(\Delta C/C_{25})$ 、高温負荷寿命および静電容量の経時変化が、表2に示されている。

【0089】

【表2】

	焼成温度 (℃)	誘電率 ϵ	$\tan \delta$ (%)	CR積 ($\Omega \cdot \text{F}$)	温度特性 $(\Delta C/C_{20})$ (%)		温度特性 $(\Delta C/C_{25})$ (%)		高温負荷寿命 (時間)	静電容量の経時変化 (%)
					-25℃	85℃	-55℃	125℃		
1 実施例	1180	3310	2.4	8850	-6.5	-6.5	-8.3	-12.0	220	-1.5
1 比較例	1180	3350	2.2	3810	-7.0	-10.0	-8.9	-13.8	21	-19.3
2 実施例	1200	2880	1.5	9500	-5.5	-5.8	-5.0	-11.6	170	-1.3
2 比較例	1200	3150	2.0	4880	-6.2	-7.2	-6.2	-14.1	9	-15.2
3 実施例	1200	2570	1.4	7980	-3.2	-4.5	-4.5	-10.6	230	-1.1
3 比較例	1200	2670	1.6	5200	-3.5	-4.4	-6.1	-13.6	22	-12.3
4 実施例	1180	2610	1.6	10040	-3.4	-2.2	-3.8	-11.1	190	-1.8
4 比較例	1180	2730	1.7	4250	-6.0	-2.4	-6.6	-14.5	10	-8.2
5 実施例	1220	2890	2.6	8460	-7.3	-6.7	-10.0	-12.5	150	-1.1
5 比較例	1220	2940	1.8	4570	-7.3	-7.9	-10.5	-13.5	8	-6.2

【0090】また、実施例1～5および比較例1～5に係る積層セラミックコンデンサに備える誘電体セラミック層の微細構造について調べた。

【0091】すなわち、得られた積層セラミックコンデンサを薄片状に研磨し、透過型電子顕微鏡を用いたエネ

ルギー分散型X線分析法（EDX）によって、任意の結晶粒界に位置する複数の分析点での構成元素を分析した。より具体的には、任意の広さの視野に観察された結晶粒子の外周を、ほぼ4等分する任意の4点を分析点とした。必要であれば、結晶粒子の外周長を適当な近似を用いて計算し、ほぼ4等分することも行なった。また、このとき、分析点は、2つの結晶粒子により形成される領域から選ぶ場合も、3つ以上の結晶粒子によって形成

される領域から選ぶ場合もあった。また、同一の結晶粒子間で形成される粒界での分析の重複を避けるようにした。なお、この分析において、電子線として、2nmのプロンプを用いた。

【0092】表3には、R、MおよびSiが検出された分析点の割合（%）が示されている。

【0093】

【表3】

		R,Mの2種を含む分析点と R,M,Siの3種を含む分析点との合計	3種類 R,M,Si	2種類			1種類		
				R,M	R,Si	M,Si	R	M	Si
1	実施例	93	90	3	1	3	0	0	3
	比較例	40	23	17	20	15	10	7	8
2	実施例	73	72	1	5	6	6	4	6
	比較例	58	47	11	12	14	8	6	2
3	実施例	80	73	7	8	3	5	3	1
	比較例	58	43	15	18	15	2	2	5
4	実施例	87	80	7	5	5	3	0	0
	比較例	35	20	15	20	20	5	10	10
5	実施例	77	75	2	4	6	5	2	6
	比較例	41	18	23	15	15	13	10	6

(%)

【0094】図2ないし図5は、表3に示したデータの根拠となるEDXスペクトルを例示したものである。より具体的には、図2は、実施例1の場合であって、ある1つの分析点におけるEDXスペクトルを示し、図3ないし図5は、比較例1の場合であって、3つの分析点の各々におけるEDXスペクトルを示している。

【0095】図2を参照して、実施例1によれば、R成分であるDyのピーク、M成分であるNiのピーク、およびSiのピークが表われている。このことから、特定の分析点において、図2に示すようなEDXスペクトルが得られたとき、R、MおよびSiの3種類が存在していると判定することができる。

【0096】表3に示すように、実施例1によれば、上述のようにR、MおよびSiの3種類の成分が検出された分析点が90%あり、RおよびMの2種類の成分が検出された分析点が3%あり、RおよびSiの2種類の成分が検出された分析点が1%あり、MおよびSiの2種類の成分が検出された分析点が3%あり、Rの1種類の成分が検出された分析点がなく、Mの1種類の成分が検出された分析点がなく、Siの1種類の成分が検出された分析点が3%あった。したがって、RおよびMの2種類の成分を含む分析点とR、MおよびSiの3種類の成分を含む分析点との合計は、93%であった。

【0097】なお、図2において検出されているFeは、試料を作製するいずれかの段階で混入した不純物であると推測される。

【0098】他方、比較例1においては、図3のようなEDXスペクトルを示す分析点、すなわち、R成分であるDyのピーク、ならびにM成分であるNiピークが同時に検出される分析点が少なく、表3に示すように、40%に過ぎなかった。なお、図3のEDXスペクトルは、3つの結晶粒子の間に形成される結晶粒界（すなわ

ち3重点）において分析したものである。

【0099】図4および図5に示すように、比較例1では、R成分であるDyのピークとM成分であるNiまたはMnのピークとが同時には検出されない分析点が多かった。図4は、M成分であるNiのピークおよびSiのピークのみが確認できた分析点の例を示し、図5は、R成分であるDyのピークのみが確認できた分析点の例を示している。

【0100】表3には、実施例2～5ならびに比較例2～5についても、同様の要領で、各種分析点の比率が示されている。

【0101】以上の評価結果からわかるように、実施例1～5の各々と比較例1～5の各々とを比較すれば、表2に示すように、誘電率 ϵ 、 $\tan \delta$ 、CR積および温度特性に関しては、それぞれ、相応の差が見られるものの、特に、高温負荷寿命および静電容量の経時変化については、顕著な差が見られ、実施例1～5の各々は、比較例1～5の各々と比較して、格段に優れた特性が得られている。

【0102】その理由は、表3に示すように、比較例1～5では、いずれも、RおよびMの2種類を含む分析点の比率とR、MおよびSiの3種類を含む分析点の比率との合計が70%未満であるのに対し、実施例1～5によれば、いずれも、これら分析点の比率の合計が70%以上であるためである。

【0103】

【発明の効果】以上のように、この発明に係る誘電体セラミックによれば、この誘電体セラミックの断面において、結晶粒子の複数を無作為にサンプリングし、各結晶粒子の外周をほぼ4等分する任意の4点が位置する結晶粒界を分析したとき、該複数の分析点のうちの70%以上の分析点において、R（La、Ce、Pr、Nd、S

m、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、LuおよびYのうちの少なくとも1種) およびM (Ni、Co、Fe、CrおよびMnのうちの少なくとも1種) が検出され、また、Siを含有する場合には、R、MおよびSiが検出されるので、耐還元性誘電体セラミックであるにも関わらず、誘電率が高く、誘電率の温度変化および直流電圧印加下での静電容量の経時変化が小さく、誘電損失が小さく、絶縁抵抗が高く、高温高電圧における絶縁抵抗の加速寿命が長くすることができる。

【0104】そのため、この誘電体セラミックをもって積層セラミックコンデンサの誘電体セラミック層を構成すれば、誘電体セラミック層の薄層化に対しても、優れた信頼性を維持し得る積層セラミックコンデンサを得ることができる。

【0105】したがって、誘電体セラミック層の薄層化によって、積層セラミックコンデンサの小型化かつ大容量化が可能となり、また、誘電体セラミック層を薄層化しても、積層セラミックコンデンサの定格電圧を下げる必要がない。その結果、たとえば、誘電体セラミック層の厚みを1 μm 程度にまで薄層化することが問題なく行なうことができる。

【0106】また、この発明に係る誘電体セラミックは耐還元性誘電体セラミックであるので、積層セラミックコンデンサの内部電極において、卑金属を導電成分として問題なく用いることができる。

【0107】この発明に係る誘電体セラミックの製造方法によれば、 ABO_3 粉末を得る工程と、R化合物およびM化合物をそれぞれ用意する工程と、R化合物とM化合物とを混合し、得られた混合物を仮焼し、粉碎することによって、添加成分仮焼粉末を得る工程と、 ABO_3 粉末と添加成分仮焼粉末とを混合して得られた混合粉末

を成形することによって、成形体を得る工程と、成形体を焼成する工程とを備えているので、これら構成元素をすべて混合して一度に反応させる方法を採用する場合に比べて、結晶粒界での組成をより均一にすることができる。したがって、前述したようなRおよびMを含む分析点、Siを含有する場合には、R、MおよびSiを含む分析点を、70%以上とすることが容易である。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の一実施形態による積層セラミックコンデンサ1を図解的に示す断面図である。

【図2】実施例1において作製された積層セラミックコンデンサの誘電体セラミック層の結晶粒界に位置するある特定の分析点におけるEDXスペクトルを示す図である。

【図3】比較例1において作製された積層セラミックコンデンサの誘電体セラミック層の結晶粒界に位置する任意の第1の分析点におけるEDXスペクトルを示す図である。

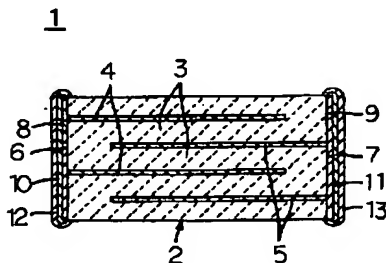
【図4】比較例1において作製された積層セラミックコンデンサの誘電体セラミック層の結晶粒界に位置する任意の第2の分析点におけるEDXスペクトルを示す図である。

【図5】比較例1において作製された積層セラミックコンデンサの誘電体セラミック層の結晶粒界に位置する任意の第3の分析点におけるEDXスペクトルを示す図である。

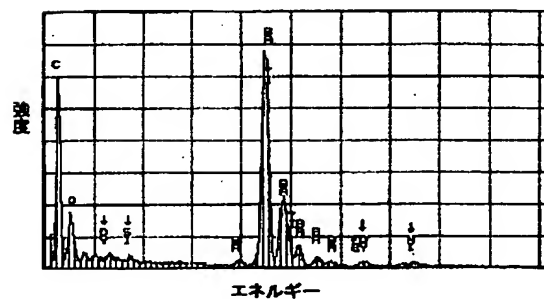
【符号の説明】

- 1 積層セラミックコンデンサ
- 2 積層体
- 3 誘電体セラミック層
- 4, 5 内部電極
- 8, 9 外部電極

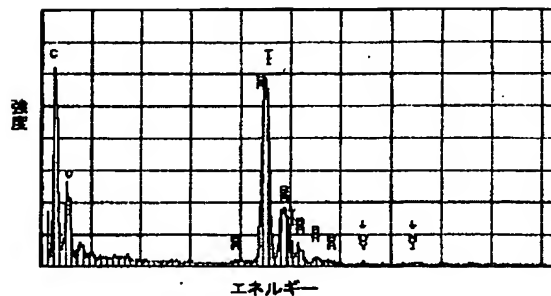
【図1】



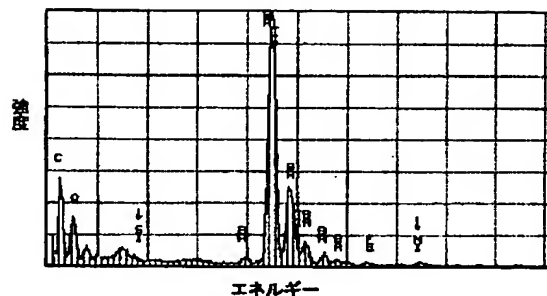
【図2】



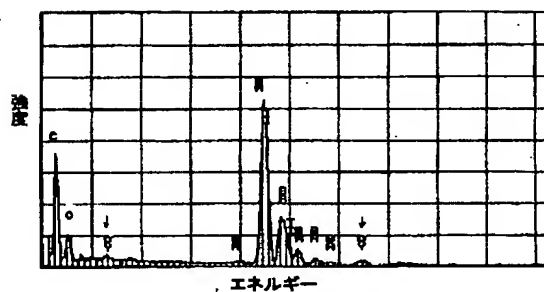
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72) 発明者 佐野 晴信
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

Fターム(参考) 4G031 AA04 AA05 AA06 AA07 AA08
AA09 AA10 AA11 AA12 AA16
AA19 AA21 AA22 AA23 AA30
AA39 BA09 CA01 CA03 CA05
CA08 GA18
5E001 AB03 AC09 AE00 AE01 AE02
AE03 AE04 AF06